Veröffentlichungsnummer:

0 279 239 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

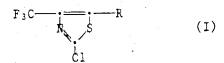
- 2 Anmeldenummer: 88101183.7.
- ② Anmeldetag: 27.01.88

(a) Int. Cl.4: **C07D 277/56**, A01N 43/78, C07D 417/12, C07F 9/65

- Priorität: 30.01.87 CH 351/87
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.08.88 Patentblatt 88/34
- Benannte Vertragsstaaten:

 AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL
- Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Klybeckstrasse 141
 CH-4002 Basel(CH)
- Terfinder: Töpfi, Werner, Dr.
 Dorneckstrasse 68
 CH-4143 Dornach(CH)
 Erfinder: Nyfeler, Robert, Dr.
 Bärenfelserstrasse 8
 CH-4057 Basel(CH)
 Erfinder: Föry, Werner, Dr.
 Inzlingerstrasse 11
 CH-4125 Riehen(CH)
- Vertreter: Zumstein, Fritz, Dr. et al Bräuhausstrasse 4 D-8000 München 2(DE)

- Mikrobizide Mittei.
- ⑤ Ein mikrobizides Mittel enthält als Wirkstoff ein 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivat der Formel I



239 A1

in welcher R für einen organischen Rest mit maximal 40 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls auch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann und der sich durch Hydrolyse und/oder Oxydation in eine an den Thiazolring gebundene Carboylgruppe verwandeln lässt, steht.

Diese Verbindungen zeichnen sich durch gute mikrobizide Wirkung aus und werden zur Bekämpfung oder Verhütung des Befalls von Pflanzen durch phytopathogene Mikroorganismen verwendet.

Einige dieser Verbindungen sind bekannt, viele neu. Die neuen 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivate und ihre Herstellung sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

EP 0 2

Xerax Copy Centre

Mikrobizide Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft mikrobizide Mittel, die als Wirkstoff mindestens ein 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivat der nachstehenden Formel I enthalten, die Herstellung dieser Verbindungen oder der sie enthaltenden Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung des Befalls von Pflanzen durch phytopathogene Mikroorganismen.

Die Wirkstoffe entsprechen der Formel I

$$\begin{array}{ccc}
CF_3 & & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\$$

in welcher

10

25

35

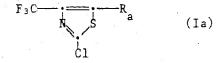
R für einen organischen Rest mit maximal 40 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls auch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann und der sich durch Hydrolyse und/oder Oxydation in eine an den Thiazolring gebundene Carboxylgruppe umwandeln lässt, steht.

Thiazol-5-carbonsäurederivate sind aus der Literatur bekannt. Im US Patent 3 725 427 werden 2,4-dimethylthiazol-5-carboxamide als Fungizide beschrieben; in den US Patenten 4 199 506, 4 251 261 sowie in den Europäischen Offenlegungsschriften EP-A 27 018, 44 201 und 54 353 sind 2-Chlor-4-trifluormethylthiazol-5-carbonsäuredrivate als Gegenmittel (Antidots) zur Verminderung der phytotoxischen Wirkung von starken Herbiziden an Kulturpflanzen beschrieben worden.

Es hat sich nun gezeigt, dass die erfindungsgemässen 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivate der Formel I aussergewöhnlich gute mikrobizide Wirkung haben und Pflanzen vom Befall von phytopathologischen Mikroben und Pilzen zu schützen oder zu kurieren vermögen.

Die Verbindungen der Formel I sind bei Raumtemperatur stabil. Sie lassen sich auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten insbesondere präventiv und kurativ zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Mikroorganismen einsetzen. Die Wirkstoffe der Formel I zeichnen sich in weiten Anwendungskonzentrationen durch eine sehr gute fungizide Wirkung und problemiose Anwendung aus. Darüber hinaus besitzen die Verbindungen nematizide Eigenschaften, wodurch sie auch zur Bekämpfung von Nematoden, insbesondere von pflanzenschädigenden Nematoden, geeignet sind.

Aufgrund ihrer ausgeprägten mikrobiziden Wirksamkeit sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin der organische Rest R maximal 25 Kohlenstoffatome enthält; darunter die Verbindungen, welche unter die Formel la fallen,



worin R_a einen Rest Cyan, -COXR₃, -CONR₃R₄ oder -CO-D, X Sauerstoff oder Schwefel,

R. Wasserstoff; C_1 - C_{10} Alkyl oder C_2 - C_{11} Cycloalkyl, welches unsubstituient oder substituient durch Halogen, eine Gruppe -YR₂, A, Nitro, -N(R₃)COA, -[N(R₃)]_m-C(A) = NC₁-C₄ Alkyl, -[N(R₃)]_m-C(A) = NH oder -[N(R₃)]_m-CO-N[(CO)_mR₃], -[N(R₃)]_m-CON[(CO)_mR₄, in welchem Rest einer der Indices m Null sein muss, ferner kann der C₁-C₁₁ Alkyl-oder C₂-C₁₂ Cycloalkylrest substituient sein durch Cyano, einen Rest -C(X)_m-XC₁-XCXR₁₀₁, -(X)_m-CXA, -(X)CXN(R₃)N(R₃)R₄, -CHA-COOR₁₀₁, -C(OR₂)(OR₃)R₅, -PO(R5)R6, C₃-C₄-Cycloalkyl oder C₄-C₁₁ Cycloalkenyl; R, ist ferner C₃-C₄ Alkenyl oder C₅-C₁₁ Cycloalkenyl, welches unsubstituient oder substituient ist durch Halogen, C₁-C₄ Alkoxy, C₁-C₄ Alkylthio, C1-C4 Halogenalkoxy, C₁-C₄ Halogenalkyl oder einen Rest -CO(O)_m-R₁₀₁, -COA, -CON(A)R₃ oder -PO(R₅)R₄, R₁ ist ferner C₂-C₁ Alkinyl, welches unsubstituient ist oder ein Rest -(E)_mU oder -(E)_m-Q,

 R_2 C₁-C₄Alkyl oder C₂-C₄ Cycloalkyl, welches unsubstituient oder durch C₁-C₄Alkoxy, C₁-C₄ Alkylthio, C₂-C₄ Alkoxyalkoxy, Halogen, Cyan oder einen Rest -CX(X)_mR₁₆, -(X)_m-CX-A, -(X)_mCXR₁₆, N(R₂)COA, -[N(R₃)]_m-C(A) = NH, -[N(R₃)]_m-C(A) = NC₁-C₄Alkyl, A, -X-U oder -XQ substituient ist, R₂ bedeutet ferner C₂-C₄Alkenyl oder C₂-C₄ Cycloalkenyl, welches unsubstituient oder durch Halogen substituient ist, oder einen Rest -(E)_mU oder

-(E)_mQ;

m ist Null oder 1:

Y ist Sauerstoff, Schwefel, SO oder SO2,

A ist ein Rest -N(R₃)R₄,

D ist ein Rest -N(R_3)N(R_4)(CO)_m R_3 ,

R₂ und R₄ sind unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₄Alkyl oder C₂-C₄Cycloalkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄Alkoxy, C₂-C₄Alkoxyalkoxy, C₁-C₄Alkylthio, Cyano, einen Rest -COOR10, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylamino, Di-C₁-C₄Alkylamino, Piperidinocarbonyl, Pyrrolidinocarbonyl, Piperidino oder Pyrrolidino substituiert ist; R₂ und R₄ sind ferner C₂-C₄Alkenyl oder C₃-C₄Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄ Alkoxy, C₃-C₄Cycloalkenyl, oder einen Rest Cyan, -COOR₁₆, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylcarbamoyl, U, Pyrrolidino-carbamoyl oder Piperidinocarbamoyl substituiert ist, R₃ und R₄ sind femer C₃-C₄Alkinyl, welches unsubstituiert oder durch U substituiert ist, oder R₃ und R₄ bedeuten einen Rest -(E)_m-U oder -(E)_m-Q₄

R, und R, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bilden auch einen gesättigten oder ungesättigten 5 - 9 gliedrigen Heterocyclus, der ein-oder mehrfach durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, -NH-, -NC,-C,Alkyl, -CO-oder -C(OR)OR,-unterbrochen und durch Halogen, Cyan, C,-C,Alkoxy, Amino, C,-C,Alkylamino, Di-C,-C,-Alkylamino, oder einen Rest -COOR, substituiert sein kann;

R. und R. sind unabhängig voneinander je Hydroxy, C.-C.Alkyl oder C.-C.Alkoxy;

R, und R, sind unabhängig voneinander je C,-C,Alkyl oder R, und R, bilden zusammen eine 2 - 4 gliedrige 20 Alkylenkette.

R, und R, sind unabhängig voneinander je Wasserstoff, C_1 - C_2 Alkyl, C_3 - C_4 Cycloalkyl, C_3 - C_4 Cycloalkenyl, C_5 - C_6 Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 Alkoxyalkoxyalkyl, C_6 - C_6 Alkyl)_mU, C_7 - C_8 Alkyl)_mU, C_8 - C_8 Alkyl)_mQ, C_8 - C_8 Alkyl)_mQ, C_8 - C_8 Alkyl)_mQ, C_8 - C_8 Alkyl)_mQ, C_8 - C_8 -Alkyl)_mQ, C_8 - C_8 - C_8 -Alkyl)_mQ, C_8 - C_8 - C_8 -Alkyl)_mQ, C_8 - C_8 - C_8 -Alkyl)_mQ, C_8 - C_8

U ist ein Phenyl-oder Naphthylrest, der unsubstituiert oder ein-oder mehrfach durch Halogen, C,-C,Alkyl, -Y-C,-C,Alkyl, C,-C,Halogenalkyl, C,-C,Halogenalkoxy, Cyano, Nitro, -COOH, -COOR7 -CONH₂, -CONHR₃, -CON(R₂)₂, SO₂NHR₃, SO₂N(R₂)₂, Pyrrolidino, Piperidino, Pyrrolidinocarbonyl oder Piperidinocarbonyl substituiert ist.

E ist eine C₁-C₄Alkylen, C₂-C₄Alkenylenkette, die unsubstituiert oder durch Halogen, C₁-C₄Alkoxy, C₁-C₄Alkylthio, C₁-C₄ Halogenalkoxy oder einen Rest -CO(O)_mR₁₀, (CO)_m-A, -(CO)_mQ substituiert und/oder durch ein Glied -CO-oder -C(OR₁)OR₁-unterbrochen ist, Q ist ein gesättigter oder ungesättigter 5 - 12 gliedriger Heterocyclus, der 1 - 4 Heteroatome oder eine Sulfinyl-oder Sulfonylgruppe auch in Kombination mit 1 - 2 Heteroatomen enthalten kann, der durch eine oder zwei Carbonylgruppen unterbrochen und benzanneliert sein kann.

Gute mikrobizide Wirkung zeigen insbesondere auch die Verbindungen der Formel Ib

35

$$F_3C$$
 OR_1 (1b)

40

45

worin R, die oben gegebene Bedeutung hat. Ebenfalls gute Wirkung zeigen die Verbindungen der Formel Ic

 F_3C SR_2 (Ic)

50

worin R, die oben gegebene Bedeutung hat, sowie die Verbindungen der Formel Id

$$F_{3}C \xrightarrow{\stackrel{\bullet}{\longrightarrow}} C \xrightarrow{\stackrel{\bullet}{\longrightarrow}} C \xrightarrow{\stackrel{\bullet}{\longrightarrow}} R_{4}$$

$$\stackrel{\bullet}{\longrightarrow} S \qquad (Id)$$

worin R, und R, die oben gegebene Bedeutung haben.

Einige dieser 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivat-Wirkstoffe sind bekannt, grösstenteils handelt es sich jedoch um neue Verbindungen. Die neuen Verbindungen und ihre Herstellung bilden ebenfalls einen Gegenstand dieser Erfindung.

Neu sind die 2-Chlor-4-trifiuormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivate der Formel la

in denen R_a einen Rest Cyan, -COXR', -CONR₃R₄' oder -COD bedeutet, worin R₁, D und X die oben gegebene Bedeutung haben und R₁', C₁,-C₁,Alkyl oder C₃-C₁,Cycloalkyl unsubstituiert, C₁-1, oder C₂-C₁₂ substituiert durch Halogen, eine Gruppe -YR₂, A, Nitro, -N(R₃)COA, -[N(R₃)]_m-C(A) = NC₁-C₄, Alkyl, -[N(R₃)]_m-C-(A) = NH oder -[N(R₃)]_m-CO-N[(CO)_mR₃]-N(R₃), -[N(R₃)]_m-CON[(CO)_m-R3]-N(R₃)_m-(CO)_mR₄, in welchem Rest einer der Indices m Null sein muss, ferner kann der C₁-C₁, Alkyl-oder C₂-C₁, Cycloalkylrest substituiert sein durch Cyano, einen Rest -C(X)_m-XR₁₆, -XCXR₁₆, -(X)_m-CXA, -(X)CXN(R₃)N(R₃)R₄, -CHA-COOR₁₆, -C(OR₃)-(OR₃)R₆, -PO(R5)R6, C₂-C₁-Cycloalkyl oder C₂-C₄ Cycloalkenyl; mit der Massgabe, dass -XR₁' nicht C₁-C₁₆ Halogenalkoxy, C₂-C₁₆Alkoxyalkoxy, Phenylthio, Benzyloxy ist, es sei denn, diese Reste seien substituiert. R.' darf auch nicht substituiertes oder unsubstituiertes Phenoxy sein;

R.' bedeutet ferner C₃-C₄Alkenyl oder C₂-C₁₂ Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄Alkoxy, C₁-C₄Alkylthio, C₁-C₄ Halogenalkoxy, C₁-C₄Halogenalkyl oder einen Rest -CO(O)_m-R₁₀; -COA, -CON(A)R₃ oder -PO(R₃)R₄, mit der Massgabe, dass -XR₁' nicht einen unsubstituierten C₂-C₅Alkenyloxyrest bedeutet, R₁' ist ferner C₂-C₅Alkinyl, welches unsubstituiert ist, falls X Schwefel bedeutet, R₁' ist auch ein Rest (E)_m-U oder -(E)_m-Q, R₂ C₁-C₅Alkyl oder C₃-C₆ Cycloalkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆ Alkylthio, C₂-C₆ Alkoxyalkoxy, Halogen, Cyan oder einen Rest -CS(X)_mR₁₆, -(X)_m-CX-A, -(X)_m-CXR₁₆, N(R₃)COA, -[N(R₃)]_m-C(A) = NH, -[N(R₃)]_m-C(A) = NC₁-C₆Alkyl, A, -X-U oder -XQ substituiert ist, B₂ bedeutet ferner C₂-C₆Alkenyl oder C₂-C₆ Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, oder einen Rest -(E)_mU oder -(E)_mQ;

m ist Null oder 1;

Y ist Sauerstoff, Schwefel, SO oder SO2,

A ist ein Rest -N(R₃)R₄,

15

D ist ein Rest -N(R₂)N(R₄)(CO)_mR₃,

R₃' und R₄' sind unabhängig voneinander je Wasserstoff, C,-C₄Alkyl oder C₃-C₄Cycloalkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄Alkoxy, C₂-C₄Alkoxyalkoxy, C₁-C₄Alkylthio, Cyano, einen Rest -COOR₁₀, C,-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Pyrrolidinocarbonyl, Pyrrolidino substituiert ist; R₃ und R₄ sind ferner C₃-C₄Alkenyl oder C₃-C₄Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄ Alkoxy, C₃-C₄Cycloalkenyl, oder einen Rest Cyan, -COOR₁₀, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄alkylcarbamoyl, U, Pyrrolidino-carbamoyl oder Piperidinocarbamoyl substituiert ist, R₃ und R₄ sind ferner C₃-C₄Alkinyl, welches unsubstituiert oder durch U substituiert ist, oder R₃ und R₄ bedeuten einen Rest -(E)_m-U oder (E)_m-Q, mit der Massgabe, dass nur eines von R₃' und R₄' Wasserstoff oder C₁-C₄Alkyl bedeutet,

R₃ und R₄ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bilden auch einen gesättigten oder ungesättigten 5 - 9 gliedrigen Heterocyclus, der ein-oder mehrfach durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, -NH-, -NC,-C₄Alkyl, -CO-oder -C(OR₇)OR₈-unterbrochen und durch Halogen, Cyan, C₁-C₄Alkoxy, Amino, C₁-C₄Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, oder einen Rest -COOR₁₀ substituiert sein kann;

R_s und R_s unabhängig voneinander je Hydroxy, C₁-C₂Alkyl oder C₂-C₃Alkoxy; R₇ und R₈ sind unabhängig voneinander je C₁-C₄Alkyl oder R₇ und R₈ bilden zusammen eine 2 - 4 gliedrige Alkylenkette,

Rs und R10 sind unabhängig voneinander je Wasserstoff, C1-C2Alkyl, C2-C4Cycloalkyl, C2-C4Alkenyl, C2-C4Cycloalkyl, C2-C4Cyclo

 $C_{\bullet}Cycloalkenyl,\ C_{1}-C_{\bullet}Alkinyl,\ C_{2}-C_{\bullet}Alkoxyalkyl,\ C_{1}-C_{\bullet}Alkoxyalkoxyalkyl,\ C_{1}-C_{\bullet}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{2}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{3}Alkyl)_{m}Q,\ C_{1}-C_{4}Alkyl)_{m}Q,\ C_{2}-C_{4}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{2}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{3}Alkyl)_{m}Q,\ C_{2}-C_{4}Alkyl)_{m}Q,\ C_{3}-C_{4}Alkyl)_{m}Q,\ C_{4}-C_{5}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{2}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{3}Alkyl)_{m}Q,\ C_{3}-C_{4}Alkyl)_{m}Q,\ C_{4}-C_{5}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{2}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{2}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{3}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_{2}Alkyl)_{m}U,\ --(C_{1}-C_$

U ist ein Phenyl-oder Naphthylrest, der unsubstituiert oder ein-oder mehrfach durch Halogen, C.-C.Alkyl, -Y-C.-C.Alkyl, C.-C.Halogenalkyl, C.-C.Halogenalkoxy, Cyano, Nitro-carboxyl, -COOR, -CONH₂, -CONH₃, -CONH₇, -CONH₇, -CONH₇, SO₂NHR₇, SO₂N(R₇)₂, Pyrrolidino, Piperidino, Pyrrolidinocarbonyl oder Piperidinocarbonyl substituiert ist.

E ist eine C.-C.Alkylen, C.-C.Alkenylenkette, die unsubstituiert oder durch Halogen, C.-C.Alkoxy, C.-C.Alkylthio, C.-C. Halogenalkoxy oder einen Rest $-CO(O)_mR_{10}$, $(CO)_m$ -A, $-(CO)_mQ$ substituiert und/oder durch ein Glied -CO-oder $-C(OR_1)OR_1$ -unterbrochen ist,

Q ist ein gesättigter oder ungesättigter 5 - 12 gliedriger Heterocyclus, der 1 - 4 Heteroatome oder eine Sulfinyl-oder Sulfonylgruppe auch in Kombination mit 1 - 2 Heteroatomen enthalten kann, der durch eine oder zwei Carbonylgruppen unterbrochen und benzanneliert sein kann.

Neu sind ferner die 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivate der Formel Ib

20

15

worin R.' C._c-C.₁Alkyl oder C₃-C.₂Cycloalkyl unsubstituient oder substituient durch Halogen oder C,-C.₂Alkyl, oder C,-C.₃Alkyl oder C₃-C.₄Cycloalkyl substituient durch eine Gruppe XR₃, A, Nitro, -N(R₃)COA, -[N(R₃)]_m-CoA(A) = N-C,-C.₄Alkyl, -N(R₃)]_m-C(A) = NH, oder [N(R₃)]_m-CON[(CO)_mR₃]-NR₃, -[N(R₃)]_m-CON[(CO)_m-R₃]-N(R₃)_m-N(R₃)

Speziell gute Wirkung zeigten diejenigen 2-Chlor-4-trifluormethylthiazol-5-carbonsäurederivate der Formel Ib, in denen R. einen C.-C., Alkylrest bedeutet, der substituiert ist durch Halogen, Cyan, C.-C.Alkylthio, C.-C., Alkylsulfonyl, C.-C., Alkyl-carbonyl, C.-C., Cycloalkyl oder einen Rest -(E)_mU oder -(E)_mQ, wobei E, m und Q die oben gegebene Bedeutung haben; darunter insbesondere diejenigen Verbindungen, in denen R, einen Rest

Tetrahydropyran-2-ylmethyl-

- 40 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl-1,2-Dihydrobenz-1,4-dioxan-2-ylmethyl-Thiophen-2-ylmethyl-3,4 Methylendioxybenzyl-5-Methylthiazol-4-ylethyl-
- 45 para Tolyl-eth-1-yl Bornyl-Norbornyl-Fenchyl-Menthyl-
- 50 Cyanoethyl-Phenoxyethyl-Methylsulfonylethyl Phenylthioethyl-Ethoxycarbonylmethyl-
- Ethoxycarbonyleth-1-yl 5.5-Diemthyl-tetrahydrofuran-2-on-3-yl 2-Oxopyroolinomethyl a-Methoxycarbonyl-benzyl-

α-Cyano-benzyl-

10

15

20

α-Benzoyl-benzÿl-oder

 α -Methoxycarbonyl- α -phenyl-benzyl-oder den Morpholinomethylrest bedeutet.

Gute Wirkung zeigen auch die Verbindungen der Formel Ib, in denen R. einen C.-C.,Alkylrest bedeutet, der durch - $(X)_m$ -CXA substituiert ist, wobei A, m und X die oben gegebene Bedeutung haben; besonders diejenigen, in denen m Null, X, Sauerstoff bedeuten; insbesondere diejenigen, in denen R, einen Azepinoethyl-, N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-(methoxycarbonyleth-1-yl)-carbonyl-methyl-oder 2-Piperidino-eth-2-ylrest bedeutet.

Neu sind die 2-Chlor-4-trifluoromethyl-thiazol-5-thiocarbonsäurederivate der Formel Ic,

 F_3C \longrightarrow $COSR_2$ (Ic)

worin R, die unter der Formel la gegebene Bedeutung hat. Neu sind ebenfalls die 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäureamide der Formel Id

 $F_3C - \stackrel{\circ}{\underset{C}{\longrightarrow}} \stackrel{\circ}{\stackrel{\circ}{\longrightarrow}} \stackrel{R_3}{-\overset{\circ}{N}-R_4}$ (1d)

worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₄Alkyl oder C₃-C₄Cycloalkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄Alkoxy, C₂-C₄Alkoxyalkoxy, C₄-C₄Alkylthio, Cyano, einen Rest -COOR₁₀, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylcarbamoyl, C₅-C₄Alkylamino, Di-C₁-C₄Alkylamino, Piperidinocarbonyl, Pyrrolidinocarbonyl, Piperidino oder Pyrrolidino substituiert ist; R₃ und R₄ sind ferner C₃-C₄Alkoxyl oder C₃-C₄Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄ Alkoxy, C₃-C₄Cycloalkenyl, oder einen Rest Cyan, -COOR₁₀, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylcarbamoyl, U, Pyrrolidino-carbamoyl oder Piperidinocarbamoyl substituiert ist, R₃ und R₄ sind ferner C₃-C₄Alkinyl, welches unsubstituiert oder durch U substituiert ist, oder R₃ und R₄ bedeuten einen Rest -(E)_m-U oder -(E)_m-Q, sind, mit der Massgabe, dass nur eines von beiden Wasserstoff oder C₁-C₄Alkyl ist, und

R, und R, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bilden auch einen gesättigten oder ungesättigten 5 - 9 gliedrigen Heterocyclus, der ein-oder mehrfach durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, -NH-, -NC,-C,Alkyl, -CO-oder -C(OR,)OR,-unterbrochen und durch Halogen, Cyan, C,-C,Alkoxy, Amino, C,-C,Alkylamino, Di-C,-C,-Alkylamino, oder einen Rest -COOR, substituiert sein kann; wobei E, m, Q, R, und U die unter der Formel la gegebene Bedeutung haben.

Von diesen Amiden wirken diejenigen besonders gut, in denen

-CON(R₂)R₄ einen Rest

-N 2,4-Dichlorbenzyl-N-methylcarbamoyl-,

-N-Benzyl-N-isopropylcarbamoyl-,

-N-Cyclohexyl-N-methoxycarbamoylethyl-carbamoylamin-,

-N-2,6-Dimethylphenyl-N-methoxycarbamoyleth-1-yl-carbamoyl-oder den -N-(1-Cyanopent-1-yl)-N-methyl-carbamoylrest bedeutet.

Neu sind weiter die 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurehydrazide der Formel le

 $F_3C \xrightarrow{\cdot} CO \xrightarrow{\cdot} R_3 \xrightarrow{\cdot} R_3$ C1(Ie)

worin m, die R, und R, unabhängig voneinander eine unter der Formel la gegebene Bedeutung haben. Darunter zeigten die Verbindungen der Formel If besonders gute Wirkung.

$$F_3C - \underbrace{\begin{array}{c} \vdots \\ R_3 \end{array}} CO - \underbrace{\begin{array}{c} N \\ R_4 \end{array}} CCO \underbrace{\begin{array}{c} N \\ m \end{array}} R_5$$
 (1f)

worin R₃", R₄" und R₅" unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₁-Alkyl, C₂-C₁-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei Phenyl und Benzyl unsubstituiert, oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkyl, C₄-C₄-Alkoxy, C₅-C₄-Alkoxy, Nitro, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxyxcarbonyl, Carbamoyl, Methylcarbamoyl, substituiert ist oder R₃" und R₄" zusammen auch eine 4-5 gliedrige Alkylenkette bilden, die durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder C₁-C₄-Alkylimino unterbrochen sein kann und die ein-oder mehrmals durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten.

In diesen Definitionen werden unter Alkylæsten Reste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen verstanden. Diese Reste können geradkettig oder verzweigt sein. Die gebräuchlichsten Reste sind beispielsweise Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.Butyl, tert.Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl und n-Octyl. Die Alkenyl-und Alkinyireste können ebenfalls geradkettig oder verzweigt sein und umfassen 3 bis 18 Kohlenstoffatome. Die am verbreitetsten Reste sind beispielsweise Allyl, Methallyl, Buten, Butadien, Propinyl, Methylpropinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl. Cycloalkyl-oder Cycloalkenylreste haben vorzugsweise 3 - 12 Kohlenstoffatome, sie können auch benzanneliert sein. Typische Vertreter sind beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Indan, Tetrahydronaphthalin, Decalin. Unter Halogen wird Fluor, Chlor, Brom, Jod. insbesondere Fluor und Chlor verstanden. Halogenalkyl-und Halogenalkenyl-Reste können ein-oder mehrfach mit Halogen substituiert sein.

Die obgenannten Reste können unsubstituiert oder substituiert sein. Typische Substituenten dieser Reste sind beispielsweise die Halogenatome, über Sauerstoff, Schwefel oder eine Iminogruppe gebundene Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, oder Cycloalkyl-, Aryl-oder Aralkylreste, die ihrerseits wieder substituiert sein können. Diese Substituenten können aber auch über eine Sulfinyl-, Sulfonyl-, Carbonyloxy, Carbonylthio, Carbamoyl-, Sulfamoyl-oder eine Amino-oxybrücke an die alicyclischen Kohlenwasserstoffreste gebunden sein.

Der Substituent Q aber auch die Reste R₃ und R₄ können zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen gesättigten oder ungesättigten 5 bis 12-gliedrigen Heterocyclus bilden, der noch ein, zwei oder drei weitere Heteroatome oder eine Sulfinyl-resp. Sulfonylgruppe enthält, durch ein oder zwei Carbonylgruppen unterbrochen sein kann, und welcher benzannelllert, unsubstituiert oder substituiert sein kann.

Als Heteroatome kommen dabei ein, zwei oder drei weitere Stickstoffatome, bis zwei Schwefel-oder Sauerstoffatome in Frage, wobei 2 Sauerstoffatome nicht direkt benachbart sein können

Beispiele für solche Heterocyclen sind untenstehend aufgeführt: Pyrrolin, Pyrrolidin, Imidazolin, Imidazolin, Pyrazolin, Pyrazolidin, Isoxazolidin, Oxazolidin, Oxazolidin, Isoxhiazolidin, Thiazoline, Thiazolidine, Dithiazolidine, Oxadiazolidine, Piperidin, Piperazin, Tetrahydropyrimidin und -pyrazin, Morpholin, Thiomorpholin, Thiazine, Hexahydrotriazine, Tetrahydrotriazine, Oxadiazine, Oxatriazine, Hexahydroazepin, Hexahydrodiazepine, Diazepine, Hexahydrooxazepine, Azacyclooctan, Indolin, Isoindolin, Benzimidazolin, Benzindazolin, Benzindazolin, Benzindazolin, Benzindazolin, Tetrahydrochinazolin, Tetrahydrochinazolin, Tetrahydrochinazolin, Tetrahydrochinazolin, Benzindazolin, Benzindazolin, Benzindazolin, Benzindazolin, Tetrahydrochinazolin, Tetrahydrochinazol

Oben erwähnte Heterocyclen können auch die Bedeutung von Substituenten haben. Weitere Beispiele von heterocyclischen Systemen mit Substituentenfunktion sind beispielsweise Pyrrol, Imidazol, Pyrazol, Isoxazol, Oxazol, Isothiazol, Thiazol, Triazole, Oxadiazole, Thiadiazole, Tetrazole, Oxatriazole, Thiatriazole, Furan, Tetrahydrofuran, Dioxole, Dioxolane, Oxathiole, Oxathiolane, Thiophen, Tetrahydrothiophen, Dithiolane, Dithiazole, Pyridin, Pyrane, Thiopyrane, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Tetrahydropyran, Tetrahydropyran, Dioxine, Dioxane, Dithiine, Dithiane, Oxazine, Thiazine, Oxathiane, Triazine, Oxadiazine, Thiadiazine, Oxathiazine, Dioxazine, Azepine, Oxepine, Thiepine, Diazepine, Oxazepine, Indole, Benzofurane, Benzothiophene, Indazole, Benzimidazole, Benzodioxole, Benzothiadiazole, Chinolin, Isochinolin, Chromene, Chroman, Isochromen, Isochroman, Thiochromene, Isothiochromene, Thiochroman, Isothiochroman, Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phtalazin, Benzdioxine, Benzothiadiazole, Purine, Pteridine, Phenoxazine, Phenothiazine, Phenothiazine, Phenothiazine, Phenothiazine,

Die heterocyclischen Reste können wie oben erwähnt substituiert sein.

Die Verbindungen der Formel I sind grösstenteils aus der Literatur bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Thiazol-5-carbonsäurederivate der Formei I werden z.B. gemäss USP 4,199,506 hergestellt, indem man einen Acrylsäureester der Formel II mit Chlorcarbonyl-sulfonylchlorid der Formel III umsetzt, entsprechend der Gleichung

Das entstandene 2-Oxo-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivat wird mit Phosphoroxychlorid behandelt, wobei entsprechend den Reaktionsbedingungen und der Menge Phosphoroxychlorid ein 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivat der Formel la oder 2-Chlor-4-trifluormethylthiazol-carbonsäurechlorid der Formel la entsteht:

Die Acrylsäurederivate der Formel III können gemäss J. Het. Chem. 9 (1972) 513 hergestellt werden, indem man einen Acetoessigessigester mit Trifluormethylnitril umsetzt in Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Lösungsmittel

$$F_3C-CN + CH_3C-CH_2-COR'$$
 $Na_2OCCH_3 \rightarrow F_3C-C=CH-COR'$
 NH_2
 II

Ausgehend vom 2-Chlor-4-trifluormethylthiazol-5-carbonsäurechlorid können nach bekannten Methoden und entsprechend den folgenden Reaktionsschemen weitere Wirkstoffe der Formel I hergestellt werden:

10.

20

25

30

35

40

45

50

$$F_{3}C \xrightarrow{\downarrow} S \xrightarrow{C} CC1 + R_{1}-XH \longrightarrow F_{3}C \xrightarrow{\downarrow} C-XR$$

$$C1 \qquad C1 \qquad C1 \qquad (Ib)$$

$$F_{3}C \xrightarrow{\qquad \qquad \qquad } CXH \qquad \qquad F_{3}C \xrightarrow{\qquad \qquad } CXR_{1}$$

$$C1 \qquad \qquad C1 \qquad \qquad C1 \qquad \qquad C1 \qquad \qquad (Ic)$$

In diesen Formeln haben A und R, die oben gegebene Bedeutung, während G eine nukleofuge Abgangsgruppe z.B. ein Halogenatom, ein aromatischer oder Niederalkyl-sulfoxyloxyrest bedeutet.

In diesen Umsetzungen werden in Anspassung an die jeweiligen Reaktionsbedingungen inerte Lösungsund Verdünnungsmittel verwendet. Als Beispiele sind zu nennen:

Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorethylen, Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform, Chlornaphthalin, Dichlornaphthalin, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan, Trichlorethylen, Pentachlor ethan, Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-cis-Dichlorethylen, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Dichlorbenzol, Dibrombenzol, Chloroluol; Trichlorbenzol; Ether, wie Ethylpropylether, Methyl-tret.-butylether, n-Butylethylether, Dinbutylether, Di-isobutylether, Diisoamylether, Diisopropylether, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethylether, Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thioanisol, Dichlordiethylether; Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitromethan, Nitroethan, Nitrobenzol, Chlornitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile wie Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Benzonitril, m-Chlorbenzonitril; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Heptan, Pinan, Nonan, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalles von 70° bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Petrolether, Hexan, Ligroin, Trimethylpentan, Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan; Ester wie Ethylacetat, Acetessigester, Isobutylacetat; Amide, z.B. Formamid, Methylformamid, Dimethylformamid.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die erfindungsgemässen Mittel, die Verbindungen der Formel I als Aktivstoffe enthalten, ein für praktische Bedürfnisse sehr günstiges Mikrobizid-Spektrum gegen phytopathogene Pilze und Bakterien aufweisen. Sie besitzen sehr vorteilhafte kurative, systemische und insbesondere präventive Eigenschaften und lassen sich zum Schutz von zahlreichen Kulturpflanzen einsetzen. Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder an Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen die auftretenden Mikroorganismen eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Mikroorganismen verschont bleiben.

Die Wirkstoffe der Formel I sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Fungi imperfecti (z.B. Botrytis, Helminthosporium, Fusanum Septoria, Cercospora und Alternaria); Basidiomyceten (z.B. die Gattungen Hemilela, Rhizoctonia, Puccinia); ferner wirken sie gegen die Klasse der Ascomyceten (z.B. Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monillinia, Uncinula). Ueberdies wirken die Verbindungen der Formel I systemisch. Sie können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz von Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

Neben der mikrobiziden Wirksamkeit weisen die Wirkstoffe der Formel I nematizide Eigenschaften auf,

10

15

20

was sie insbesondere zur Bekämpfung von Pflanzennematoden geeignet macht. Zu diesem Zweck können die erfindungsgemässen Mittel kurativ, präventiv oder systemisch eingesetzt werden. Dabei entfalten sie eine breit gefächerte Aktivität gegen die verschiedenen Nematodenspecies und werden somit den Erfordernissen der Praxis gerecht.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe zeichnen sich durch besonders gute Pflanzenverträglichkeit aus.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Bekämptung phytopathogener Mikroorganismen, insbesondere pflanzenschädigender Pilze bzw. die präventive Verhütung eines Befalls von Pflanzen.

Darüber hinaus schliesst die vorliegende Erfindung auch die Herstellung agrochemischer Mittel ein, die gekennzeichnet ist durch das innige Vermischen der Aktivsubstanz mit einem oder mehreren hierin beschriebenen Substanzen bzw. Substanzgruppen. Eingeschlossen ist auch ein Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, das sich durch Applikation der Verbindungen der Formel 1 bzw. der neuen Mittel auszeichnet.

Als Zielkulturen für die hierin offenbarten Indikationsgebiete gelten im Rahmen dieser Erfindung z.B. folgende Pflanzenarten: Getriede: (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte): Rüben: (Zucker-und Futterrüben); Kern-, Stein-und Beerenobst: (Aepfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him-und Brombeeren); Hülsenfrüchte: (Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Oelkulturen: (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse: (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse: (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte: (Orangen, Zitronen, Grapefruit, Mandarinen); Gemüsesorten: (Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse: (Avocado, Cinnamonum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weinreben, Hopfen, Bananen-und Naturkautschukgewächse sowie Zierpflanzen (Blumen, Sträucher, Laubbäume und Nadelbäume wie Koniferen). Diese Aufzählung stellt keine Limitierung dar.

Wirkstoffe der Formel I werden üblicherweise in Form von Zusammensetzungen verwendet und können gleichzeitig oder nacheinander mit weiteren Wirkstoffen auf die zu behandelnde Fläche oder Pflanze gegeben werden. Diese weiteren Wirkstoffe können sowohl Düngemittel, Spurenelement-Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können aber auch selektive Herbizide, Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Molluskizide oder Gemische mehrerer dieser Präparate sein, zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde-oder Düngemitteln.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen eines Wirkstoffes der Formel I bzw. eines agrochemischen Mittels, das mindestens einen dieser Wirkstoffe enthält, ist das Aufbringen auf das Blattwerk (Blattapplikation). Anzahl der Applikationen und Aufwandmenge richten sich dabei nach dem Befallsdruck für den entsprechenden Erreger (Pilzsorte). Die Wirkstoffe der Formel I können aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanze gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanze mit einer flüssigen Zubereitung tränkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Die Verbindungen der Formel I können aber auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einer flüssigen Zubereitung des Wirkstoffs tränkt oder sie mit einer festen Zubereitung beschichtet. Darüber hinaus sind in besonderen Fällen weitere Applikationsarten möglich, so z.B. die gezielte Behandlung der Pflanzenstengel oder der Knospen.

Die Verbindungen der Formel I werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, durch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 50 g bis 5 kg Aktivsubstanz (AS) je ha; bevorzugt 100 g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 100 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C, bis C, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl-oder

Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl-oder Ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden. Besonders vorteilhafte, applikationsfördernde Zuschlagstoffe, die zu einer starken Reduktion der Aufwandmenge führen können, sind ferner natürliche (tierische oder pflanzliche) oder synthetische Phospholipide aus der Reihe der Kephaline und Lecithine, die man beispielsweise aus Sojabohnen gewinnen kann. Verwendbare Handelsmischungen sind z.B. Phosphatidylchlorin-Mischungen. Synthetische Phospholipide sind z.B. Dioctanoylphosphatidylcholin und Dipalmitoylphosphatidylcholin.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formullerenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation-und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier-und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog, wasserlösliche Seifen, als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali-oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C.-C.), wie z.B. die Na-oder K-Salze der Oel-oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss-oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-methyllaurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog, synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettalkoholsulfonate, Fettalkoholsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylsulfonate.

Die Fettalkoholsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali-oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na-oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxyd-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca-oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Ethylenoxyd-Adduktes in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an
Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro PropylenglykolEinheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenoipolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether,
Polypropylen-Polyethylenoxydaddukte, Tributylphenoxypolyethylenethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-55 Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl-oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyldi(2-chlorethyl)ethylammoniumbromid.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1 Gew.-% insbesondere 99,8 bis 5 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Derartige agrochemische Mittel sind ein Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung ohne dieselbe einzuschränken. Temperaturen sind in den Beispielen und den nachfolgenden Tabellen in Centigraden gegeben, die Druckangaben sind in Millibar (mbar).

1. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1.1

15

20

25

35

40

Herstellung von 2-Chlor-5-(2-phenoxyäthyloxycarbonyl)-4-trifluormethyl-thiazol

Zu einer Lösung von 11 g (0.044 Mol) 2-Chlor-5-chlorcarbonyl-4-trifluormethyl-thiazol in 100 ml absolutem Toluol gibt man unter Rühren 6.3 g (0.045 Mol) 2-Phenoxyethanol. Dann wird die Lösung gekühlt und bei 0 - 5° tropft man unter Rühren 3.6 g (0.045 Mol) Triäthylamin zu. Dabei fällt das Triäthylamin-Hydrochlorid aus. Nachdem alles zugegeben ist, wird die entstandene Suspension während 20 Stunden bei

Hydrochlorid aus. Nachdem alles zugegeben ist, wird die entstandene Suspension während 20 Stunden bei Raumtempeatur weitergerührt und dann auf Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand kristallisiert und wird zwecks Reinigung in Petroläther verrührt, abgenutscht und getrocknet. Man erhält so 8.7 g Titelverbindung (57 % der Theorie). Schmelzpunkt 70 - 72 °C.

Beispiel 1.2: Herstellung von 2-Chlor-5-(N-benzyl-N-isopropylamido)-4-trifluormethyl-thiazol

$$CF_3 \xrightarrow{\text{CON-CH}_2 - \cdot} CH(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{CH}(CH_3)_2} - \cdot$$

Zu einer Lösung von 6.5 g (0.025 Mol) 2-Chlor-3-chlorocarbonyl-4-trifluormethyl-thiazol in 100 ml trockenem Aethylacetat tropft man unter Rühren und Kühlen bei 0 - 5° eine Lösung von 2,8 g (0,027 Mol) Triäthylamin und 4.1 g N-Isopropylbenzylamin (0.027 Mol) in 50 ml Aethylacetat. Nachdem alles zugegeben ist, wird die entstandene gelbe Lösung während 15 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt, dann auf Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt über Natriumsulfat getrocknet mit Aktivkohle gereinigt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Als Rückstand bleibt ein rotbraunes Oel, das zur Reinigung mit Essigester/Hexan über eine Kieselgelsäule chromatographiert wird. Nach Verdampfen des Laufmittels verbleiben 6.5 g Titelprodukt als farbloses analysenreines Oel (73% der Theorie).

Beispiel 1.3: Herstellung von 2-Chlor 5-(1-methoxycarbonyl-äth-1-yloxy-carbonyl)-4-trifluormethyl-thiazol

Ein Gemisch, bestehend aus 6,94 g 2-Chlor-5-carboxyl-4-trifluormethyl-thiazol, 5 g 2-Brompropionsäuremethylester und 4.5 g Kaliumcarbonat suspendiert in 50 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird bei Raumtempeatur während 3 Stunden unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat auf Eiswasser/Aethylacetat 1:1 gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, 3x mit Eis-Wasser gewaschen, getrocknet und am Rota tionsverdampfer eingeengt. Der Rückstand verbleibt als farbloses Oel, welches zur Reinigung destilliert wird. 8.5 g Titelprodukt (75 % der Theorie). Kp. 75 -80°/0.015 mbar.

Auf analoge Weise werden folgende Verbindungen hergestellt:

13

5

20

25

30

35

40

45

50

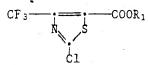


	Tabelle	1	01		
10	No.		R ¹	phys. Konsta	<u>ante</u>
15	1.001 1.002 1.003 1.004 1.005 1.006 1.007 1.008 1.009		1-Dodecyl 1-Octadecyl Cyclopropylmethyl Cyclopentylmethyl Cyclohexylmethyl Cyclohexylethyl Tetrahydrofuran-2-yl-methyl Pentahydropyran-2-yl-methyl 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyl	Smp. 60 - n ²⁰ 1.4804	63°,
20	1.010 1.011 1.012		l,2-Dihydrobenz-l,4-dioxan-2-ylmethyl Furan-2-ylmethyl Thiophen-2-ylmethyl	Harz n _D ²⁰ 1.5410	
25	1.013 1.014 1.015 1.016 1.017		3,4-Methylendioxybenzyl Thiophen-2-ethyl 5-Methyl-thiazol-4-yläthyl Phenylethyl para Tolyl-eth-l-yl	Smp. 96 - Oel	98°
30 -	1.018 1.019 1.020 1.021 1.022		3,45-Trimethoxybenzyl Geranyl 2-Hexen-1-yl 1-Hexen-6-yl 1-Hexen-3-yl	*	
35	1.023		2-Chlor-2-propen-1-yl 3-Chlor-2-propen-1-yl	*	
	1.025 1.026 1.027 1.028		3-Phenyl-2-propen-1-yl Cyclopentyl Cyclohexyl 2-Methyl-cyclohexyl		
40	1.029 1.030 1.031 1.032		3-Methyl-cyclohexyl 4-Methyl-cyclohexyl Cyclododecyl 2,3-Dimethyl-cyclohexyl		
45	1.033 1.034 1.035 1.036 1.037	•	2,4-Dimethyl-cyclohexyl 2,6-Dimethyl-cyclohexyl 3,5-Dimethyl-cyclohexyl 4-Tert.butyl-cyclohexyl	Smp. 65 -	67°
50	1.038		Bornyl Norbornyl Fenchyl	n20 1.5026 D 0el	07
	1.040		Menthyl 2,2-Dichlor-cyclopropylmethyl	n _D ²⁰ 1.4860	
55	1.042		-CH ₂ -CN -CH ₂ -CH ₂ -CN	n _D ²⁰ 1.4941	•

	No.	R1	phys. Konstante
5	1.011	OV 20/0- W)	
	1.044	-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	
	1.045	2-Nitro-ethyl	
	1.046	2-Allyloxy-äthyl	
	1.047	2-Benzyloxy-äthyl	
10 .	1.048	para-Chlorbenzyloxyethyl	
	1.049	ortho-Chlorbenzyloxyethyl	
	1.050	Cyclopropyloxyethyl	
	1.051	Cyclohexyloxyethyl	
	1.052	2-Phenoxy-ethyl	Smp. 70 - 72°
15	1.053	para-Chlorphenoxyethyl	
	1.054	-CH ₂ -CH ₂ -SCH ₃	
	1.055	-CH ₂ -CH ₂ -SO-CH ₃	
	1.056	$-CH_2-CH_2-SO_2-CH_3$	Smp. 86 - 88°
	1,057	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SCH ₃	2mp. 00 00
	1.058	-CH ₂ -CH ₂ -SO-CH ₃	
20	1.059	-CH2-CH2-CH2-SO2-CH3	÷ .
	1.060	-CH ₂ -CH ₂ -S-C ₄ H ₉ (")	
	1.061	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH=CH ₂	
	1.062	Cyclohexylthioethyl	
	1.063	Benzylthioethyl	
25	1.064	para-Chlor-benzylthioethyl	
	1.065	Phenylthioethyl	Smp. 47 - 49°
	1.066	Phenylchidethyl	Smp. 47 - 49°
	1.067	para-Tolylthioethyl	
	1.068		
30	1.069	para-Chlorphenylthioethyl	
	1.070	Phenylthiopropyl	
	1.071	β-Naphthylthioethyl	
		2-Phenylthio-1-methyl-ethyl	
	1.072	2-Phenylthio-1-chlormethyl-ethyl	
35	1.073	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	
	1.074	-CH ₂ CH ₂ SCH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	7.
	1.075	$-CH_2-CH_2-S-CO-N(CH_3)_2$	
	1.076	Piperidinoylthioethyl	•
	1.077	$-CH_2-CH_2-S-CS-N(CH_3)_2$	
4.0	1.078	Piperidinothiocarbonylthioethyl	•
	1.079	-CH ₂ -COOCH ₃	
	1.080	$-CH_2-COOC_2H_5$	Smp. $80 - 85^{\circ}/$
			0.025 mm
	1.081	$-CH_2-COOC_4H_9(n)$	
45	1.082	-CH(CH ₃)COOCH ₃	Smp. 25 - 80°/
		on(on3) becom	0.015 mm
	1.083	$-C(CH_3)_2COOC_2H_5$	0.015
	1.084	-CH2-CH2-COOC2H5	
	1.085	5,5-Dimethyl-tetrahydrofuran-2-on-3-yl	Smp. 100 - 102°
ED :	1.086		5mp. 100 - 102
50	1.087	$-CH_2-CO-N(C_2H_5)_2$	
		-CH ₂ CON[CH(CH ₃) ₂] ₂	
	1.088	$-CH_2CON[CH_2(CH_3)C_2H_5]_2$	
	1.089	$-CH_2CON(CH_2CH=CH_2)_2$	
	1.090	2-Methylpiperidinoylmethyl	00
55	1.091	Azepinoylmethyl	n_{D}^{20} 1.5172

5			
	No.	R ¹	phys. Konstante
	1.092	Anilidomethyl	
	1.093	N-Methyl-anilidomethyl	
10	1.094	N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(methoxy-	
, 0		carbonyl-eth-l-yl)-carbamoylmethyl	Smp. 95 - 97°
	1.095	l-(Piperidinocarbonyl)-eth-l-yl	Smp. 52 - 66°
	1.096	-CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH ₃	, Dimpt 02 00
	1.097	Cyclopropan-amoyl-ethyl	
	1.098	-CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH ₂ -C1	
15	1.099	-CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CHCl ₂	
	1.100	Benzamoyl-ethyl	
	1.101	Thienyl-2-carbamoylethyl	
	1.102	Furfuramoylethyl	
	1.102	-CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-NH-CH ₃	
20	1.103	$C(CH_3)_3$	
	1.105		* ·
	1.106	Phenylureylene-ethyl	
		-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)COCH ₃	
	1.107	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)COCHCl ₂	
25	1.108	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)CONHCH ₃	
	1.109	$-CH_2CH_2N(CH_2)SO_2CH_3$	
	1.110	N-Methyl-phenylsulfamoyl-ethyl	
	1.111	-CH ₂ CH ₂ N(C ₃ H ₇ -i)COCHCl ₂	
	1.112	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH=OH ₂)CONHCl ₂	
30	1.113	2-0xo-pyrrolidino-ethyl	Smp. 58 - 62°
	1.114	Dicyclohexylmethyl	
	1.115	α-Phenylbenzyl	$n_{\rm D}^{20}$ 1.5695
	1.116	a-Methylbenzyl	
	1.117	α-Carboxylbenzyl	
35	1.118	α-Carboxyl-para-chlorbenzyl	*
	1.119	α-Methoxycarbonyl-benzyl	Smp. $62 - 64^{\circ}$
	1.120	α-Ethoxycarbonyl-benzyl	•
	1.121	α-Cyanobenzyl	Smp. $78 - 81^{\circ}$
	1.122	α-Benzoyl-benzyl	Smp. 105 - 109°
40	1.123	α-Methoxycarbonyl-α-phenylbenzyl	Smp. 106 - 110°
	1.124	$-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	
	1.125	Pyrrolidinoethyl	
	1.126	Piperidinoethyl	
	1.127	Morpholinoethyl	Smp. 185 - 187°
45		norphorrhockly r	(Hydrochlorid)
	1.128	Anilinoethyl	(Hydrochrorid)
	1.129	para (1-Methoxycarbonyl)ethoxyphenyl	
	1.130	para (1-methoxycarbony)/ethoxyphenyl	1
		para(3-Methyl-1,3-oxazolidin-2-yl)pher	тут
50	1.131	para(N'N'-(Dimethyl-ureylene)-phenyl	
50	1.132	meta(N',N'-Dimethyl-ureylene)phenyl	
	1.133	β-Cyano-β-Methoxycarbonyl-styryl-4-yl	
	1.134	β,β-Di(Methoxycarbonyl)-styryl-4-yl	
	1.135	β,β-Dicyano-styryl-4-yl	

16

5	Nr.	R1	phys. Konstante
	1.136	-COOC ₂ H ₅	Smp. 59 - 60°
	1.137	-COOH	Smp. 59 - 60° Smp. 122 - 125°
	1.138	-COO Benzyl	
10	1.139	-COO(4,4-Dimethyl-tetrahydro-fur-3-	Smp. 56 - 58°
		y1-2-on)	0 100 1000
	1.140	-COO(4-Methyl-thiazol-5-ylethyl)	Smp. 100 - 102°
	1.141	-COO(2,3,5,6-Diepoxy-cyclo-	Smp. 64 - 67°
		1 - 1	
15	1.142	nexan-1-y1) syn. isomer -C00(2,3,5,6-Diepoxy-cyclo-	Smp. 144 - 175°
	1.143	hexan-l-yl) anti isomer α -(4-Chlorphenyl)benzyl	Smp. 144 - 120°
	1.144	α-(2-Chlorphenyl)benzyl	
	1.145	α-(4-Chlorphenyl)-4-chlorbenzyl	
20	1.146	α-(2-Chlorphenyl)-2-chlorbenzyl	•
20	1.147	a-(2-Chlorphenyl)-2-chlorbenzyl	
	1.148	α-(2-Chlorphenyl)-4-chlorbenzyl	
• 0	1.149	α-(4-Fluorphenyl)-benzyl	
	1.150	α-(2-Fluorphenyl)-benzyl	
		α-(4-Fluorphenyl)-4-fluorbenzyl	
25	1.151	α-(2-Fluorphenyl)-2-fluorbenzyl	
	1.152	α-(2-Fluorphenyl)-4-fluorbenzyl	
	1.153	α-(4-Tolyl)-benzyl	•
	1.154	α-(4-Anisyl)-benzyl	
	1.155	α-(4-Methoxyphenyl)-benzyl	•
30	1.156	α-(3-Trifluorphenyl)-benzyl	
		0	•
35	Tabelle 2		
		CF ₃ —:———————————————————————————————————	
		t s	
	,		
		Ċ1	
40	. N-	<u>_</u> ,	
	Nr.	R ²	Physikal. Daten
* (2.001	OV. COOV.	
	2.001	-CH ₂ -COOH	-,
		-CH ₂ -COOCH ₃	
45	2.003	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	
	2.004	-CH(CH ₃)COOH	
	2.005	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
	2.006	-CH ₂ -CH ₂ -COOH	
	2.007	$-CH_2-CO-N(C_2H_5)_2$	
50	2.008	Piperidinamoylmethyl	
50	2.009	Azepinamoylmethyl	
	2.010	Anilidomethyl	
	2.011	para Chloranilidmethyl	
	2.012	2-Carboxylphenylmethyl	
	2.013	Benzyl	Smp. 64 - 66°
55		, , , -	Smp. $64 - 66^{\circ}$

	Tabel	<u>le 3</u>	R ³	
. 5		CF ₃	co-n	
	-	t s	`R"	(Id)
		,		
		, CI		
10.	Nr.	R ³	R ⁴	Physikal.Daten
	3.001	Allyl	Allyl	Smp. 38 - 40°
	3.002	Allyl	2-Methoxy-äthyl	
	3.003	Allyl	Isopropyl	
	3.004	2-Methyl-2-propen-1-yl	Isopropyl	
15	3.005	2-Methyl-2-propen-1-yl	Cyclohexyl	
	3.006	2-Chlor-2-propen-1-yl	2-Methoxy-äthyl	
•	3,007	2-Chlor-2-propen-1-yl	Isopropyl	
	3.008	2-Chlor-2-propen-1-yl	Cyclohexyl	Smp. 70 - 72°
	3.009	2-Chlor-2-propen-1-yl	2-Chlor-2-propen-	
20			1-y1	Smp. 38 - 40°
	3.010	3-Chlor-2-propen-1-yl	Propyl	
	3.011	Propyl	2-Methoxy-athyl	•
	3.012	Methyl	Cyclohexyl	· ·
	3.013	Methyl	Benzyl	n _D ²⁰ 1.5408
25	3.014	Methyl	2,6-Dichlor-benzyl	Smp. 118 - 120°
	3.015	Isopropyl	Benzyl	
		130plopy1	•	$n_{\rm D}^{20}$ 1.5333
	3.016	lsopropyl	4-Chlor-benzyl	
	3.017	Н	Benzyl	Smp. 102-105°
30	3.018	H	Phenyl	
	3.019	Methyl	Phenyl	Smp. 57 - 59°
	3.020	Methyl	4-Chlor-phenyl	
	3.021	Ethyl	2-Chlor-4-brom-pheny	
	3.022	Ethyl	3-Trifluormethyl-phe	enyl
35	3.023	H	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	•
	3.024	Methyl -	-CH ₂ -COOCH ₃	
	3.025	Isopropyl	$-CH_2-CO-NH-C_3H_7(1)$	
	3.026	Cyclopropyl	-CH2-CO-N(C2H5)2	·
	3.027	Ethyl	-CH ₂ -CH ₂ -CN	
40	3.028	Allyl	-CH ₂ -CH ₂ -CN	
	3.029	Cyclohexyl	-CH ₂ -CH ₂ -CN	
	3.030	Phenyl	-CH ₂ -CH ₂ -CN	
	3.031	Phenyl	-CH2-CH2-COOH	
	3.032	Cyclohexyl	-CH ₂ -CH ₂ -COOCH ₃	Smp. 116 - 120°
45	3.033	2,6-Dimethyl-phenyl	-CH(CH ₃)COOCH ₃	Smp. 120 - 123°
	3.034	Phenyl	-CH ₂ -COOH	•
	3.035	Phenyl	-CH ₂ -CN	·
	3.036	4-Chlor-phenyl	-CH ₂ -CN	
	3.037	2,4-Dichlor-phenyl	-CH ₂ -CN	
50	3.038		-CH ₂ -CN	Smp. 128 - 131°
	3.039	3-Trifluormethyl-phenyl	-CH ₂ -CN	
	3.040	Methyl	1-Cyanocyclopent-1-y	1 Smp. 130 - 133°
	3.041	H The second sec	3-Trifluoromethyl-cy	
	3.042	H	-NH ₂	amonent m
55	3.043	H	$-N(CH_3)_2$	
00	3.044	Methyl	-NH-CH ₃	
	2.044			•

5	Nr.	R ³	R ⁴	Physikal.Daten
5	3.045	H	Anilino	C 107 100
	3.046		2-Benzoyl-hydrazo	Smp. 137 - 138°
	3.047		2-Phonylaulfacelle	
	3.048		2-Phenylsulfonyl-hyd	razo
10	3.049	J		
,,,	3.050			
	3.051			
	3.052			
	3.053	ar a constant		
	3.054	1		
15	3.055	, , , ,	oxazolidin-3-yl	
	3.056	,	metnylen-1,3-oxazolidir	1-3-yl
	3.057	5,5-Dimethyl-2,2-pentame	ernylen-1,3-oxazolidin-	-3-y1
	3.058	,	-3-y1	
	3.059	2,2-Tetramethylen-benzth 2-Oxo-pyrrolidino	11az01-3-y1	
20	3.060	Hexahydro-2-oxo-azepino		·
	3.061	3-0xo-thiomorpholino	* .	
	3.062	2-0xo-1,3-oxazolin-3-yl	·	
	3.063	2-Trichloromethyl-1,3-ox		
	3.064	H		
25	3.065	H	2-Chlorbenzyl	
	3.066	C ₂ H ₅	2-Hexylbenzyl	
	3.067	Allyl	C ₂ H ₅	Smp. 40 - 41°
	3.068	Phenylethyl	H H	Smp. 56 - 58°
	3.069			Smp. 88 - 84°
30	3.070		2,6-Dichlorbenzyl	Smp. 89 - 91°
	3.071	Allyl		Smp. 115 - 116°
	3.072	C_4H_9-n	Allyl	Smp. 100 - 101°
			2,6-Dichlorbenzyl	$n_{\rm D}^{20}$ 1.5491
25	3.073	Allyl	Ethoxycroton-2-yl	Smp. 72 - 74°
35	3.074	CH(CH ₃) ₂	2-Chlorallyl	$n_{\rm D}^{20}$ 1.5027
•	3.075	4-Chlor-2-fluor-6-iso-		υ ·
		propoxyphenyl	Н	Smp. 123 - 125°
	3.076	Cyano-dimethylmethyl	Methoxyethyl	Smp. 130 - 132°
40	3.077	Chlorphenyl	Н	Smp. 125 - 128°
70	3.078	Cyano-dimethyl-methyl	H	Smp. $78 - 80^{\circ}$
	3.079	2,2-Dimethylindanyl	H	Smp. 174 - 175°
	3.080	3,5-Bistrifluormethyl-		omp. 174 175
		phenyl	H	Smp. 125 - 127°
45	3.081	Diphenylmethyl	Н	Smp. 177 - 179°
	3.082	2,6-Difluorphenyl	Н	Smp. 160 - 161°
	3.083	5-Trifluormethyl-		p. 100
		thiazol-2-yl	H	Smp. 136 - 138°
	3.084	2-Carboxyl-4-chlorphenyl	H	Smp. 132 - 134°
50	3.085	3-Trifluormethylcyclo-	•	
		hexyl	H	Smp. 106 - 109°
	3.086	2,4,6-Trichloranilino	H ~ ~	Smp. 184 - 186°
	3.087	Furfuryl	H	Smp. 100 - 102°
	3.088		Н	Smp. 129 - 131°
55	3.089	4-Amidosulfonylphenyl	Н	Smp. 186 - 189°
	3.090		H	Smp. 146 - 148°

	Nr.	R ³	R ^t	Physikal.Daten
5 .	3.091	α-Methylbenzyl	Н	Smp. 131 - 133°
	3.092	Benzoylamido	H	Smp. 192 - 194°
	3.093	4-Fluorbenzyl	н	Smp. 128 - 130°
	3.094	2,2-Diphenyleth-1-yl	H	Smp. 127 - 129°
	3.095	1-Cyano-cyclopent-1-yl	Methoxycarbonylmethyl	Smp. 145 - 147°
10	3.096	l-Cyano-cyclohex-l-yl	Н	Smp. $145 - 147^{\circ}$
	3.097	2-Methoxycarbonyl-4-		•
	2.02.	chlorphenyl	H	
	3.098	2-Methylaminocarbonyl-		
	3.070	4-chlorphenyl	H	
15	3,099	2-Dimethylamino	H	
15	3.100	Anilino	H	
	3.101	2-Chloranilino	H	
	3.102	4-Chloranilino	 Н	
	3.103	1-Cyanocyclopent-1-yl	CH ₃	
20	5,103	1 by anoby a 2 bp cite 1 , y 1		* *

2. Formulierungsbeispiele für feste Wirkstoffe der Formel 1

% = Gewichtsprozent

	2.1 Spritzpulver	a)		Ъ)		c)	
	Wirkstoff aus den Tabellen 1 - 3	25	%	5	0	%	75	%
30	Na-Ligninsulfonat	5	%		5	%		
	Na-Laurylsulfat	3	%		_		5	%
	Na-Diisobutylnaphthalinsulfonat	_			6	%	10	%
35	Octylphenolpolyethylenglykolether	-			2	%	-	
	(7-8 Mol Ethylenoxid)							
	Hochdisperse Kieselsäure	5	%	1	0	%	10	%
	Kaolin	62	%	. 2	7	%	· -	
40	, ·				1.			

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

2.2 Emulsions-KonzentratWirkstoff aus den Tabellen 1 - 3 10 %
Ocrylphenolpolyethylenglykolether (4-5 Mol Ethylenoxid) 3 %

Ca-Dodecylbenzolsulfonat 3 %
Ricinusölpolyglykolether (35 Mol Ethylenoxid) 4 %

Cyclohexanon 30 %

Xylolgemisch 50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.3 Stäubemittel	a)	Þ)
Wirkstoff aus den Tabellen 1 - 3	5 %	8 %
Talkum	95 %	- '
Kaolin	-	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

2.4 Extruder Granulat Wirkstoff aus den Tabellen 1 - 3 10 %
Na-Ligninsulfonat 2 %
Carboxymethylcelluiose 1 %
Kaolin 87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

2.5 Umhüllungs-GranulatWirkstoff aus den Tabellen 1 - 3 3%
 Polyethylenglykol (MG 200) 3 %
 Kaolin 94 %
 (MG = Molekulargewicht)

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

2.6 Suspensions-KonzentratWirkstoff aus den Tabellen 1 - 3 40 %
Ethylenglykol 10 %

Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol Ethylenoxid) 6 %
N-Ligninsulfonat 10 %
Carboxymethylcellulose 1 %
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung 0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion 0,8 %
Wasser 32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

3. Biologische Beispiele:

10

20

30

50

Beispiel 3.1: Wirkung gegen Puccinia graminis auf Weizen

a) Residual-protektive Wirkung

Weizenpflanzen werden 6 Tage nach der Aussaat mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C werden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelnentwicklung erfolgt 12 Tage nach der Infektion.

b) Systemische Wirkung

Zu Weizenpflanzen wird 5 Tage nach der Aussaat eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,002 % Aktivsubstanz bezogen auf das Bodenvolumen). Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C werden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelnentwicklung erfolgt 12 Tage nach der Infektion.

Die geprütten Verbindungen aus den Tabellen 1 - 3 insbesondere 3.040 zeigen gegen Puccinia-Pilze gute Wirksamkeit. Sie verhindern den Puccinia-Befall fast vollständig (Befall = 0 - 10 %). Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen Puccinia-Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.2: Wirkung gegen Cercospora arachidicola auf Erdnusspflanzen

Residual-protektive Wirkung

15

10 - 15 cm hohe Erdnusspflanzen werden mit einer aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht und 48 Stunden später mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die infizierten Pflanzen werden während 72 Stunden bei ca. 21°C und hoher Luftleuchtigkeit inkubiert und anschliessed bis zum Auftreten der typischen Blattflecken in einem Gewächshaus aufgestellt. Die Beurteilung der fungiziden Wirkung erfolgt 12 Tage nach der Infektion basierend auf Anzahl und Grösse der auftretenden Flecken.

Im Vergleich zu unbehandelten, aber infizierten Kontrollpflanzen (Anzahl und Grösse der Flecken = 100 %), zeigten Erdnusspflanzen, die mit Wirkstoffen aus den Tabellen 1 - 3 behandelt wurden, einen stark reduzierten Cercospora-Befall. Mit einzelnen Verbindungen konnte das Auftreten von Flecken fast vollständig verhinden werden (Befall = 0 - 10 %). Sehr gute Wirkung wurde mit Verbindung 1.009 erreicht.

Beispiel 3.3: Wirkung gegen Erysiphe graminis auf Gerste

a) Residual-protektive Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 3-4 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen werden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

40 b) Systemische Wirkung

Zu ca. 8 cm hohen Gerstenpflanzen wird eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,005 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Es wurde dabei darauf geachtet, dass die Spritzbrühe nicht mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kam. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen werden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

Verbindungen aus den Tabellen 1 - 3 besonders 1.009, 1.012, 1.065, 1.115, 1.127, 1.137, 3.077, 3.084 und 3.086 zeigen gute Wirksamkeit gegen Erysiphe-Pilze. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen Erysiphe-Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.4: Residual-protektive Wirkung gegen Venturia inaequalis auf Apfeltrieben

Apfelstecklinge mit 10-20 cm langen Frischtrieben werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die Pflanzen werden dann während 5 Tagen bei

Ş

90 - 100 % relative Luttleuchtigkeit inkubiert und während 10 weiteren Tagen in einem Gewächshaus bei 20 - 24°C aufgestilt. Der Schorfbefall wird 15 Tage nach der Infektion beaurteilt. Verbindungen aus den Tabellen 1 - 3 zeigen gute Wirksamkeit gegen Venturia. Unbehandelte jedoch infizierte Triebe weisen dagegen einen 100%igen Venturia-Befall auf.

Beispiel 3.5: Wirkung gegen Botrytis cinerea auf Bohnen

Residue: protektive Wirkung

10

Ca. 10 cm hohe Bohnen-Pflanzen werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 3 Tagen bei 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 21 °C erfolgt die Beurteilung des Pilzbefalls. Verbindungen aus den Tabellen 1 - 3 hemmen die Pilzinfektion sehr stark. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen Botrytis-Befall von 100 % auf. Sehr gut wirkten die Verbindungen 1.009, 1.012, 1.065, 1.115, 1.127, 1.137, 3.077, 3.084 und 3.086.

20 Beispiel 3,6: Wirkung gegen Pyricularia oryzae auf Reispflanzen

a) Residual-protektive Wirkung

Reispflanzen werden nach zweiwöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach 5 Tagen Inkubation bei 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 24°C wird der Pilzbefall beurteilt.

30 b) Systemische Wirkung

Zu zwei Wochen alten in für Blumen üblichen Tontöpfen wachsenden Reispflanzen wird eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Darauf werden die Töpfe mit Wasser soweit gefüllt, dass die untersten Stengelteile der Reispflanzen im Wasser stehen. Nach 48 Stunden werden die behandelten Reispflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 95-100 % relativer Luttfeuchtigkeit und ca. 24° wird der Pilzbefall beurteilt.

Verbindungen aus den Tabellen zeigen gute Wirksamkeit gegen den Pyriculariapilz. Unbehandelte, jedoch infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen Pyricularia-Befall von 100 % auf. So hemmen die Verbindungen der Tabellen 1 - 3 insbesondere 1.115 und 3.040 den Pilzbefall bis auf 0 bis 5 %.

Beispiel 3.7: Wirkung gegen Tilletia caries an Weizen

Künstlich mit Brandsporen von Tilletia caries infizierte Wintergerste der Sorte Porbus (3 g trockenes Sporenmaterial auf 1 kg Saatgut) wird auf einer Mischrolle mit dem zu prüfenden Fungizid gebeizt, wobei eine Konzentration von 60 ppm AS (bezogen auf das Gewicht des Saatgutes) zur Anwendung gelangt.

Der infizierte und behandelte Weizen wird im Oktober im Freiland mittels einer Sämaschine auf Parzellen von 2 m Länge und 3 Saatreihen mit dreifacher Wiederholung ausgesät.

Zur Ermittlung der Wirkstoffaktivität werden zum Zeitpunkt der Aehrenreife der prozentuale Anteil Tilletia-befallener Aehren ausgezählt.

Verbindungen aus den Tabellen zeigen gute Wirksamkeit gegen Tilletla. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen Tilletla-Befall von 100 % auf. So hemmen die Verbindungen der Tabellen 1 - 3 den Pilzbefall bis auf 0 bis 5 %.

Beispiel 3.8: Wirkung gegen Helminthosporium gramineum an Gerste

Auf natürliche Weise mit Helminthosporium gramineum infizierte Wintergerste der Sorte "Cl" wird auf einer Mischrolle mit dem zu prüfenden Fungizid gebeizt, wobei eine Konzentration von 60 ppm AS (bezogen auf das Gewicht des Saatgutes) zur Anwendung gelangt.

Die infizierte und behandelte Gerste wird im Oktober im Freiland mittels einer Sämaschine auf Parzellen von 2 m Länge und 3 Saatreihen mit dreifacher Wiederholung ausgesät.

Bis zur Befallsauswertung wird die Versuchspflanzung unter normalen Feldbedingungen kultiviert.

Zur Ermittlung der Wirkstoffaktivität werden zum Zeitpunkt des Aehrenschiebens der prozentuale Anteil Helminthosporium-befallener Halme ausgezählt.

Die Verbindungen der Tabellen 1 - 3 zeigen gute Wirksamkeit gegen Helminthosporium. Sie hemmen den Pilzbefall bis auf 0 - 5 % während unbehandelte infizierte Kontrollpflanzen einen Helminthosporium-Befall von 100 % aufweisen.

Beispiel 3.9: Wirkung gegen Phytophthora auf Tomatenpflanzen

a) Residual-protektive Wirkung

15

25

50

Tornatenplfanzen wurden nach 3-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgte nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 °C.

b) Residual-kurative Wirkung

Tematenpflanzen wurden nach 3-wöchiger Anzucht mit einer Sporangien suspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation von 22 Stunden in einer Feuchtkammer bei 90-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C wurden die infizierten pflanzen getrocknet und mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die behandelten Pflanzen wieder in die Feuchtkammer gebracht. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgte 5 Tage nach der Infektion.

c) Systemische Wikrung

Zu Tomatenpflanzen wurde nach 3-wöchiger Anzucht eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,002 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Es wurde dabei darauf geachtet, dass die Spritzbrühe nicht mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kam. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgte nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90-100 % relativer Luttfeuchtigkeit und 20°C.

Verbindungen aus Tabellen 1 - 3 zeigen gegen Phytophthora gute Wirksamkeit. So reduzieren z.B. die Verbindungen 1.009, 1.043, 1.052, 1.115, 1.127 und 3.040 den Phytophthora-Befall bis auf 5-20 %. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen Phytophthora-Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.10: Wirkung gegen Rhizoctonia solani (Bodenpilz auf Reispflanzen

a) Protektiv-lokale Bodenapplikation

12 Tage alte Reispflanzen werden mit einer aus einer Formulierung des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006 % Aktivsubstanz), ohne oberirdische Pflanzenteile zu kontaminieren, angegossen. Zur Infizierung der behandelten Pflanzen wird eine Suspension von Myzel und Sklerotien von R. solani auf die Bodenoberfläche gegeben. Nach 6-tägiger Inkubation bei 27°C (Tag), bzw. 23°C (Nacht) und 100 % rei. Luftfeuchtigkeit (Feuchtkasten) in der Klimakkamer wird der Pilzbefall auf Blattscheide, Blättern und Stengel beurteilt.

b) Protektiv-lokale Blattapplikation

12 Tage alte Reispflanzen werden mit einer aus einer Formulierung der Wirkstoffe hergestellten Spritzbrühe besprüht. Ein Tag später werden die behandelten Pflanzen mit einer Suspension von Myzel und Sklerotien von R. solani infiziert. Nach 6-tägiger Inkubation bei 27°C (Tag), bzw. 23°C (Nacht) und 100 % rel. Luftleuchtigkeit (Feuchtkasten) in der Klimakammer wird der Pilzbefall auf Blattscheide, Blättern und Stengel beurteilt.

Die geprüften Verbindungen der Tabellen 1 - 3 zeigten in diesem Versuch gute Wirkung. Am ausgeprägtesten war diejenige der Verbindung 3.040.

10

Beispiel 3.11: Wirkung gegen Xanthomonas oryzae auf Reis (Oryza sativa)

a) Residual-protektive Wirkung

15

Reispflanzen der Sorte "Calora" oder "S6" werden nach 3-wöchiger Anzucht im Gewächshaus mit der Prüfsubstanz in Form einer Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach eintägigem Antrocken dieses Spritzbelags werden die Pflanzen in einem Klimaraum bei 24°C und 75-85 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt und infiziert. Die Infektion erfolgt, indem die Blattspitzen mit einer Schere, die zuvor in eine Suspension von Xanthomonas oryzae eingetaucht worden war, abgeschnitten werden. Nach 20-tägiger Inkubation werden die angeschnittenen Blätter bei Befall welk, rollen sich ein und werden nekrotisch. Das Ausmass dieser Krankheitssymptome dient zur Beurteilung der residual Wirksamkeit der Prüfsubstanz.

25 b) Systemische Wirkung

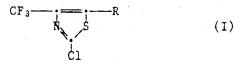
Reispflanzen der Sorte "Calora" oder "S6" werden nach 3-wöchiger Anzucht im Gewächshaus mit einer Suspension der Prüfsubstanz begossen (0,006 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Drei Tage nach dieser Behandlung werden die Pflanzen in einem Klimaraum bei 24°C und 75-85 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt und infiziert. Die Infektion erfolgt, indem die Blattspitzen mit einer Schere, die zuvor in eine Suspension von Xanthomonas oryzae eingetaucht worden war, abgeschnitten werden. Nach 10-tägiger inkubation werden die angeschnittenen Blätter bei Befall welk, rollen sich ein und werden nekrotisch. Das Ausmass dieser Krankheitssymptome dient zur Beurteilung der systemischen Wirksamkeit der Prüfsubstanz.

Die geprüften Verbindungen aus den Tablellen 1 und 3 zeigten eine gute Wirkung gegen Xanthomonas oryzae. So reduzierten z.b. im Test (a) und im Test (b) die Verbindungen 1.127 und 1.137 Pllzbefall auf 0 bis 20 %. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen Krankheitsbefall von 100 % auf.

Ansprüche

. .

1. Fungizides Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es neben inerten Zutaten und einem Tensid als Wirkstoff ein 2-Chlor-4-trifluormethylthiazol-Derivat der Formel I enthält



50

45

worin

R einen organischen Rest mit maximal 40 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls auch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann und der sich durch Hydrolyse und/oder Oxydation in eine an den Thiazolring gebundene Carboxylgruppe verwandeln lässt.

- 2. Fungizides Mittel gemäss Anspruch 1 der Formel I, worin R einen organischen Rest mit maximal 25 Kohlenstoffatomen bedeutet.
 - 3. Fungizides Mittel gemäss Anspruch 1 der Formel la

worin R_a einen Rest Cyan, -COXR,, -CONR₁R₄ oder -CO-D,

X Sauerstoff oder Schwefel,

R. Wasserstoff; C,-C, Alkyl oder C,-C, Cycloalkyl, welches unsubstituiert oder substituiert durch Halogen, eine Gruppe -YR₂, A, Nitro, -N(R₃)COA, -[N(R₃)]_m-C(A) = NC,-C, alkyl, -[N(R₃)]_m-C(A) = NH oder -[N(R₃)]_m-CO-N[(CO)_mR₃), -[N(R₃)]_m-CON[(CO)_m-R₃]-N(R₃)_m-(CO)_mR₄, in welchem Rest einer der Indices m Null sein muss, ferner kann der C,-C, Alkyl-oder C₂-C, Cycloalkylrest substituiert sein durch Cyano, einen Rest -C(X)_m-XR₄, -XCXR₄, -(X)_m-CXA, -(X)_CXN(R₃)N(R₃)R₄, -CHA-COOR₄, -C(OR₃)(OR₃)R₅, -PO(R₅)R₆, C₂-C₄-Cycloalkyl oder C₅-C, Cycloalkenyl; R, ist ferner C₂-C, Alkenyl oder C₂-C, Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C,-C, Alkoxy, C,-C, Alkylthio, C1-C4 Halogenalkoxy, C,-C, Halogenalkyl oder einen Rest -CO(O)_m-R₄, -COA, -CON(A)R₃ oder -PO(R₅)R₆, R, ist ferner C₃-C, Alkinyl, welches unsubstituiert ist oder ein Rest -(E)_mU oder -(E)_m-Q,

R, C,-C₁Alkyl oder C₃-C₂ Cycloalkyl, welches unsubstituient oder durch C,-C₄Alkoxy, C,-C₁ Alkylthio, C₃-C₂ Alkoxyalkoxy, Halogen, Cyan oder einen Rest -CX(X)_mR₁₀, -(X)_m-CX-A, -(X)_mCXR₁₀, N(R₃)COA, -[N(R₃)]_m-C-(A) = NH, -[N(R₃)]_m-C(A) = NC,-C₄Alkyl, A, -X-U oder -XQ substituient ist, R₂ bedeutet ferner C₃-C₄Alkenyl oder C₃-C₄ Cycloalkenyl, welches unsubstituient oder durch Halogen substituient ist, oder einen Rest -(E)_mU oder -(E)_mQ;

m ist Null oder 1;

Y ist Sauerstoff, Schwefel, SO oder SO2,

A ist ein Rest -N(R₃)R₄,

D ist ein Rest -N(R₃)N(R₄)(CO)_mR₃;

R₃ und R₄ sind unabhängig voneinander je Wassertoff, C₁-C₂Alkyl oder C₃-C₄Cycloalkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄Alkoxy, C₂-C₄Alkoxyalkoxy, C₁-C₄Alkylthio, Cyano, einen Rest -COOR₁₀, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylamino, Di-C₁-C₄Alkylamino, Piperidinocarbonyl, Pyrrolidinocarbonyl, Piperidino oder Pyrrolidino substituiert ist; R₃ und R₄ sind ferner C₂-C₄Alkenyl oder C₃-C₄Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄ Alkoxy, C₂-C₄Cycloalkenyl, oder einen Rest Cyan, -COOR₁₀, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, oder Piperidinocarbamoyl substituiert ist, R₂ und R₄ sind ferner C₃-C₄Alkinyl, welches unsubstituiert oder durch U substituiert ist, oder R₃ und R₄ bedeuten einen Rest -(E)_m-U oder -(E)_m-Q;

R₂ und R₄ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bilden auch einen gesättigten oder ungesättigten 5 - 9 gliedrigen Heterocyclus, der ein-oder mehrfach durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, -NH-, -NC₁-C₄Alkyl, -CO-oder -C(OR₂)OR₃-unterbrochen und durch Halogen, Cyan, C₁-C₄Alkoxy, Amino, C₁-C₄Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, oder einen Rest -COOR₁₀ substituiert sein kann;

R, und R, sind unabhängig voneinander je Hydroxy, C,-C,Alkyl oder C,-C,Alkoxy;

R, und R, sind unabhängig voneinander je C,-C,Alkyl oder R, und R, bilden zusammen eine 2 - 4 gliedrige Alkylenkette,

R, und R₁₀ sind unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₂Alkyl, C₂-C₃Cycloalkyl, C₃-C₄Alkenyl, C₅-C₄Alkoxyalkyl, C₄-C₅Alkoxyalkyl, C₇-C₄Alkoxyalkyl, C₇-C₄Alkoxyalkyl, C₇-C₄Alkyl)_mU, -- (C₁-C₅Alkyl)_mQ, C₁-C₄Halogenalkoxy, C₁-C₄ Halogenalkoxy C₁-C₄Alkyl;

U ist ein Phenyl-oder Naphthylrest, der unsubstituiert oder ein-oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₄Alkyl, -Y-C₁-C₄Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyi, C₁-C₄Halogenalkoxy, Cyano, Nitro, -COOH, -COOH₂, -CONH₂, -CONH₃, -CON(R₇)₂, SO₂NHR₃, SO₂N(R₇)₂, Pyrrolidino, Piperidino, Pyrrolidinocarbonyl oder Piperidinocarbonyl substituiert ist;

E ist eine C₁-C₄Alkylen, C₂-C₄Alkenylenkette, die unsubstituiert oder durch Halogen, C₁-C₄Alkoxy, C₁-C₄Alkylthio, C₁-C₄ Halogenalkoxy oder einen Rest -CO(O)_mR₁₀, (CO)_m-A₁ -(CO)_mQ substituiert und/oder durch ein Glied -CO-oder -C(OR₁)OR₁-unterbrochen ist, Q ist ein gesättigter oder ungesättigter 5 - 12 gliedriger Heterocyclus, der 1 - 4 Heteroatome oder eine Sulfinyl-oder Sulfonylgruppe auch in Kombination mit 1 - 2 Heteroatomen enthalten kann, der durch eine oder zwei Carbonylgruppen unterbrochen und benzanneliert sein kann.

4. Neue 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazolyl-5-carbonsäurederivate der Formel la

worin

R, einen Rest Cyan, -COXR., -CONR, R, oder -COD bedeutet, worin R, D und X die oben gegebene Bedeutung haben und R.', C.,-C.,Alkyl oder C.-C.,Cycloalkyl unsubstituiert, C.-., oder C.-C., substituiert $\text{durch Halogen, eine Gruppe -YR}_2, \text{ A. Nitro. -N(R}_3)COA, -[N(R_3)]_m-C(A) = NC_1-C_4 \text{ Alkyl. -[N(R_3)]}_m-C(A) = NH_3-C_4 \text{ Alkyl. -[N(R_3)]}_m$ Indices m Null sein muss, ferner kann der C.-C., Alkyl-oder C.-C., Cycloalkylrest substitujert sein durch Cyano, einen Rest -C(X)_m-XR₁₀, -XCXR₁₀, -(X)_m-CXA, -(X)CXN(R₃)N(R₃)R₄, -CHA-COOR₁₀, -C(OR₇)(OR₄)R₄, -PO(R5)R6, C₃-C₄-Cycloalkyl oder C₅-C₄ Cycloalkenyl; mit der Massgabe, dass -XR, nicht C,-C₁₆ Halogenalkoxy, C2-C., Alkoxyalkoxy, Phenylthio, Benzyloxy ist, es sei denn, diese Reste seien substituiert. R1 darf auch nicht substituiertes oder unsubstituiertes Phenoxy sein; Ri' bedeutet ferner C3-C4Alkenyl oder C3-C14 Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C,-C,Alkoxy, C,-C,Alkylthio, C,-C, Halogenalkoxy, C,-C, Halogenalkyl oder einen Rest -CO(O), -R, -COA, -CON(A)R, oder -PO(R,)R, mit der Massgabe, dass -XR, inicht einen unsubstituierten C3-C5Alkenyloxyrest bedeutet, R, ist ferner C3-C5Alkinyl, welches unsubstituiert ist, falls X Schwefel bedeutet, R₁ ist auch ein Rest (E)_m-U oder -(E)_m-Q, R₂ C₁-C₄Alkyl oder C₃-C₄ Cycloalkył, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄Alkoxy, C₁-C₅ Alkylthio, C₃-C₆ Alkoxyalkoxy, Halogen, Cyan oder einen Rest - $CX(X)_mR_{10}$, - $(X)_m$ -CX-A, - $(X)_mCXR_{10}$, $N(R_1)COA$, - $[N(R_2)]_m$ -C(A) = NH, - $[N(R_2)]_m$ -(A) = NH, - $[N(R_2)]_m$ - $[N(R_2)]_$]_m-C(A) = NCi-C₄Alkyl, A, -X-U oder -XQ substituiert ist, R₂ bedeutet femer C₃-C₄Alkenyl oder C₃-C₆ Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, oder einen Rest -(E), U oder -(E)mQ;

m ist Null oder 1;

Y ist Sauerstoff, Schwefel, SO oder SO2,

A ist ein Rest -N(R₃)R₄,

D ist ein Rest -N(R₂)N(R₄)(CO)_mR₂,

R₂ und R₄ sind unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₂Alkyl oder C₂-C₃Cycloalkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄Alkoxy, C₂-C₃Alkoxyalkoxy, C₄-C₄Alkylthio, Cyano, einen Rest -COOR₁₀, C₄-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₄-C₄Alkylamino, Di-C₄-C₄Alkylamino, Piperidinocarbonyl, Pyrrolidinocarbonyl, Piperidino oder Pyrrolidino substituiert ist; R₃ und R₄ sind ferner C₂-C₄Alkenyl oder C₇-C₄Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄ Alkoxy, C₇-C₄Cycloalkenyl, einen Rest Cyan, -COOR₁₀, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄alkylcarbamoyl, U, Pyrrolidino-carbamoyl oder Piperidinocarbamoyl substituiert ist, R₃ und R₄ sind ferner C₃-C₄Alkinyl, welches unsubstituiert oder durch U substituiert ist, oder R₃ und R₄ bedeuten einen Rest -(E)_m-U oder (E)_m-Q, mit der Massgabe, dass nur eines von R₃ und R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄Alkyl bedeutet,

R₃ und R₄ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bilden auch einen gesättigten oder ungesättigten 5 - 9 gliedrigen Heterocyclus, der ein-oder mehrfach durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, -NH-, -NC₁-C₄Alkyl, -CO-oder -C(OR₂)OR₄-unterbrochen und durch Halogen, Cyan, C₁-C₄Alkoxy, Amino, C₁-C₄Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, oder einen Rest -COOR₁₀ substituiert sein kann;

R, und R, unabhängig voneinander je Hydroxy, C,-C,Alkyl oder C,-C,Alkoxy;

R, und R, sind unabhängig voneinander je C,-C,Alkyl oder R, und R, bilden zusammen eine 2 - 4 gliedrige Alkylenkette.

R, und R₁₀ sind unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₂Alkyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₃-C₆Alkenyl, C₅-C₆Alkoxyalkyl, C₄-C₆Alkoxyalkyl, C₄-C₆Alkoxyalkyl, C₇-C₆Alkoxyalkyl, C₇-C₆Alkyl)_mU, -(C₁-C₅Alkyl)_mQ, C₁-C₆Alkyl)_mQ, C₇-C₆Alkyl)_mQ, C₇-C₆Alkyl, C₇-C₆Alkyl)_mQ, C₇-C₇Alkyl, C₇-C₇Alkyl, C₇-C₇Alkyl)_mQ, C₇-C₈Alkyl, C₈-C₈Alkyl, C₈

U ist ein Phenyl-oder Naphthylrest, der unsubstituiert oder ein-oder mehrfach durch Halogen, C.-C.Alkyl, -Y-C.-C.Alkyl, C.-C.-Halogenalkyl, C.-C.-Halogenalkoxy, Cyano, Nitro, -COOH, -COOR, -CONH₂, -CONHR, -CON(R₂)₂, SO₂NHR₃, SO₂N(R₇)₂, Pyrrolidino, Piperidino, Pyrrolidinocarbonyl oder Piperidinocarbonyl substituiert ist;

E ist eine C_1 - C_2 Alkylen, C_2 - C_3 Alkenylenkette, die unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_4 Alkoxy, C_1 - C_4 Alkylthio, C_1 - C_4 Halogenalkoxy oder einen Rest $-CO(O)_mR_{101}$ $-(CO)_m$ -A, $-(CO)_mQ$ substituiert und/oder durch ein Glied -CO-oder $-C(OR_1)OR_4$ -unterbrochen ist,

Q ist ein gesättigter oder ungesättigter 5 - 12 gliedriger Heterocyclus, der 1 - 4 Heteroatome oder eine Sulfinyl-oder Sulfonylgruppe auch in Kombination mit 1 - 2 Heteroatomen enthalten kann, der durch eine oder zwei Carbonylgruppen unterbrochen und benzannellert sein kann.

5. Fungizides Mittel gemäss Anspruch 1 der Formel Ib

worin R, die im Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat.

6. Neue 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivate der Formel Ib

worin R.' C₁₀-C₁Alkyl oder C₂-C₄Cycloalkyl unsubstituiert oder substituiert durch Halogen oder C₁-C₅Alkyl-, oder C₁-C₁Alkyl oder C₂-C₄Cycloalkyl substituiert durch eine Gruppe XR₂, A, Nitro, -N(R₃)COA, -[N(R₂)]_m-C-(A) = N-C₁-C₄Alkyl, -N(R₂)]_m-C(A) = NH, oder [N(R₃)]_m-CON[(CO)_mR₃]-NR₃, -[N(R₃)]_m-CON[(CO)_m-R₃]-N(R₃)_m-(CO)_mR₄, in welchem Rest einer der Indices m Null sein must serner kann der C₁-C₁₁Alkyl-oder C₂-C₁₁Cycloalkylrest substituiert sein durch Cyano, einen Rest -C(X)_m-XR₁₀, -XCXR₁₀, -(X)_m-CXA, -(X)_mCXN(R₃)N(R₃)-R₄, -CHA-COOR₁₀, -C(OR₂)(OR₁)R₉, PO(R₃)R₆, C₂-C₄Cycloalkyl oder C₅-C₆Cycloalkenyl. R₁' bedeutet ferner einen unsubstituierten C₅-C₆Alkenyl-oder C₂-C₁, Cycloalkenylrest oder einen C₂-C₄Alkenyl-oder C₂-C₁, Cycloalkenylrest, der substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄Alkoxy, C₁-C₄Alkylthio, C₁-C₄Halogenalkoxy, C₁-C₄Halogenalkyl oder einen Rest -CO(O)_m-R₁₀, -COA, -CON(A)R₃ oder -PO(R₃)R₆, R₁' ist ferner C₅-C₆Alkinyl, welches unsubstituiert ist oder ein Rest -(E)_mU oder -(E)_mQ mit der Massgabe, dass (E)_mU nicht einen unsubstituierten Benzylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Phenylrest bedeutet, während m, X, Y, A, D, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, U, E und Q die unter der Formel la gegebene Bedeutung haben.

7. 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-carbonsäurederivate der Formel Ib gemäss Anspruch 6, worin Rieinen C₁-C₁ Alkylrest bedeutet, der substituiert ist durch Halogen, Cyan, C₁-C₄Alkylthio, C₁-C₄Alkoxycarbonyl, C₁-C₄Alkylsulfonyl, C₂-C₁Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, oder einen Rest -(E)_mU oder -(E)_mQ, wobei E, m, Q und U die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat.

8. 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-carbonsäurederivate der Formel Ib gemäss Anspruch 6, worin R,' den Tetrahydropyran-2-ylmethyl-

2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl-

1,2-Dihydrobenz-1,4-dioxan-2-ylmethyl-

Thiophen-2-ylmethyl-

3,4 Methylendioxybenzyl-

5-Methylthiazol-4-ylethyl-

para Tolyl-eth-1-yl

Bornyl-

10

15

Norbornyl-

Fenchyl-

Menthyl-

Cyanoethyl-

Phenoxyethyl-

Methylsulfonylethyl

Phenylthioethyl-

Ethoxycarbonylmethyl-

Ethoxycarbonyleth-1-yl-

5,5-Diemthyl-tetrahydrofuran-2-on-3-yl-

2-Oxopyroolinomethyl-

a-Methoxycarbonyl-benzyl-

a-Cyano-benzyl-

a-Benzoyl-benzyl-oder

a-Methoxycarbonyl-a-phenyl-benzyl-oder den Morpholinomethylrest bedeutet.

- 9. 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-carbonsäurederivate der Formmel Ib gemäss Anspruch 6, worin R,' einen C,-C, Alkylrest bedeutet, der durch $-(X)_m$ -CX-A substituiert ist, wobei A, X und m die im Anspruch 3 gegebene Bedeutung haben.
- 10. 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-carbonsäurederivate gemäss Anspruch 9, worin m Null, X Sauerstoff bedeutet, während A die im Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat.
- 11. 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivat gemäss Anspruch 9, worin R, den Azepinoylmethyl-N-(2.6-Dimethylphenyl)-N-(methoxycarbonyleth-1-yl)-carbamoyl-methyl-oder den 2-Piperidino-eth-1-ylrest bedeutet.
 - 12. Fungizides Mittel gemäss Anspurch 1 der Formel Ic

 F_3C COSR₂ (Ic)

worin R, die im Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat.

10

15

30

35

40

13. Neue 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-thiocarbonsäurederivate der Formel Id

$$F_3C$$
—i—i—COSR₂
 C_1

worin R₂ die im Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat.

14. Fungizides Mittel gemäss Anspruch 1 der Formel Id

worin R₂ und R₄ die im Anspruch 3 gegebene Bedeutung haben.

15. Neue 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-carbonsäureamide der Formel Id

worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₄Alkyl oder C₂-C₃Cycloalkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄Alkoxy, C₂-C₅Alkoxyalkoxy, C₁-C₄Alkylthio, Cyano, einen Rest -COOR₁₀, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄Alkylamino, Di-C₁-C₄Alkylamino, Piperidinocarbonyl, Pyrrolidinocarbonyl, Piperidino oder Pyrrolidino substituiert ist; R₃ und R₄ sind ferner C₂-C₅Alkenyl oder C₃-C₅Cycloalkenyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₅ Alkoxy, C₂-C₅Cycloalkenyl, oder einen Rest Cyan, -COOR₁₀, C₁-C₄Alkylcarbamoyl, Di-C₁-C₄alkylcarbamoyl, U, Pyrrolidino-carbamoyl oder Piperidinocarbamoyl substituiert ist, R₃ und R₄ sind ferner C₂-C₅Alkinyl, welches unsubstituiert oder durch U substituiert ist, oder R₃ und R₄ bedeuten einen Rest -(E)_m-U oder -(E)_m-Q, sind, mit der Massgabe, dass nur eines von beiden Wasserstoff oder C₁-C₅Alkyl ist, und

R₂ und R₄ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bilden auch einen gesättigten oder ungesättigten 5 - 9 gliedrigen Heterocyclus, der ein-oder mehrfach durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, -NH-, -NC,-C₄Alkyl, -CO-oder -C(OR₂)OR₃-unterbrochen und durch Halogen, Cyan, C₁-C₄Alkoxy, Amino, C₁-C₄Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, oder einen Rest -COOR₁₆ substituiert sein kann.

16. Neue 2-Chior-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurehydrazide der Formel le

$$F_3C-\underbrace{\begin{array}{c} -CO-N-N-(CO)_{\mathbf{m}}R_4\\ R_3 R_3 \end{array}}_{C1}$$
 (Ie)

worin m, die R₁ und R₄ unabhängig voneinander eine im Anspruch 3 gegebene Bedeutung haben. 17. Neue 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurehydrazide der Formei If

$$F_{3}C \xrightarrow{\bullet} CO \xrightarrow{N} N \xrightarrow{N} R_{5}"$$

$$K_{3}" R_{4}"$$
(If)

worin R₃", R₄" und R₅" unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₁-Alkyl, C₂-C₃-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei Phenyl und Benzyl unsubstituiert, oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₄-C₄-Haloalkyl, C₅-C₄-Alkoxy, C₅-C₄-Haloalkoxy, Nitro, Carboxyl, C₅-C₄-Alkoxyxcarbonyl, Carbamoyl, Methylcarbamoyl substituiert sind R₃" und R₄" zusammen auch eine 4-5 gliedrige Alkylenkette bilden, die durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder C₄-C₄-Alkylimino unterbrochen und durch C₄-C₄-Alkyl ein-oder mehrmals substituiert sein kann, bedeuten.

- 18. 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-carbonsäureamide der Formel id gemäss Anspruch 15, worin -N(R_3)- R_4 den
- -N-2,4-Dichlorbenzyl-N-methylcarbamoyl-,
- -N-Benzyl-N-isopropylcarbamoyl-,

10

- -N-Cyclohexyl-N-methoxycarbamoylethyl-carbamoyl-,
- -N-2,6-Dimethylphenyl-N-methoxycarbamoyleth-1-yl-carbamoyl oder den -N-(1-Cyanopent-1-yl)-N-methyl-carbamoylrest bedeutet.
- 19. Verfahren zur Herstellung der 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivate der Formel Ia, Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Trifluoracetonitril im siedenden Lösungsmittel mit einem Acetoessigsäureester, in Gegenwart von Natriumacetat als Katalysator kondensiert, den entstandenen 2-Amino-3,3,3-trifluorbut-2-ensäureester mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid ringschliesst, den entstandenen 2-Oxo-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäureester mit Phosphortrichlorid behandelt und das entstandene 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurechlorid in bekannter Weise in ein 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäurederivat der Formel Ia umsetzt.
- 20. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass maneinen Wirkstoff der Formel I mit geeigneten festen oder flüssigen Zusatzstoffen und Tensiden innig vermischt.
- 21. Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine gemäss den Ansprüchen 1 bis 12 definierte Verbindung der Formel I auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.
- 22. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 oder sie enthaltender Mittel zur Bekämpfung und/oder zur präventiven Verhütung eines Befalls von Mikroorganismen.
- 23. Verwendung gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Mikroorganismen um phytopathogene Pilze handelt.
 - 24. Verfahren gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Pflanzenteile das Saatgut sind.
 - 25. Verfahren gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass Reispflanzen behandelt werden.
- 26. Verwendung gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Mikroorganismen um bodenbüntige phytopathogene Bakterien handelt.

55

50



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

88 10 1183

	EINSCHLÄC	GIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dol der maßg	kuments mit Angabe, soweit erforderlich, eblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,X	GB-A-2 020 662 (* Ansprüche 1-12	(MONANTO)	1-7,14-	C 07 D 277/56
D, X	EP-A-0 044 201 (* Ansprüche *	(MONSANTO)	1-4,12,	A 01 H 43/78 C 07 D 417/12 C 07 F 9/65
D,X	EP-A-0 027 018 (* Ansprüche; Seit	MONSANTO) en 10,11 *	1-7,14-	
	EP-A-0 064 353 (* Ansprüche *	MONSANTO)	1-7,14- 16	*
D,A	US-A-3 72 5 427 (* Insgesamt *	W.A. HARRISON)	1	* * *
	* .			
		**		
		* *		
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
÷		*		C 07 D 277/00 A 01 N 43/00
			;	
×	*		*	
				¥.
7	- W	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *		
Der vorti	egende Recherchenbericht wur	rde für alle Patentansprüche erstellt		
	echerchenort HAAG	Abschlüßdertum der Recherche 28-04-1988	HENRY	Priviler

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur

nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldeung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument